

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

***This Page Blank (uspto)***

## TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 10 avril 2000 (10.04.00)	
Demande internationale no PCT/FR99/02023	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98116
Date du dépôt international (jour/mois/année) 20 août 1999 (20.08.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 20 août 1998 (20.08.98)
Déposant ENJALBERT, Catherine etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

02 mars 2000 (02.03.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé R. Forax no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

**This Page Blank (uspto)**

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WO 00/110/0  
PCT/FR99/02023

MD

PCT

14 MAR 2000

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

## AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

DELENNE, Marc  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

02 mars 2000 (02.03.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98116

### AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR99/02023

Date du dépôt international (jour/mois/année)

20 août 1999 (20.08.99)

Date de priorité (jour/mois/année)

20 août 1998 (20.08.98)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,  
HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,  
SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 02 mars 2000 (02.03.00) sous le numéro WO 00/11070

### RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

### RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (uspto)**

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

17 AVR 2000

MD

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX  
OFFICES ELUS QUI ONT RECU  
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DELENNE, Marc  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 10 avril 2000 (10.04.00)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98116			
Demande internationale no PCT/FR99/02023	Date du dépôt international (jour/mois/année) 20 août 1999 (20.08.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 20 août 1998 (20.08.98)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc			

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ,  
TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  R. Forax  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

**This Page Blank (uspto)**



RA

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98116	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 02023	Date du dépôt international (jour/mois/année) 20/08/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 20/08/1998
Déposant  RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

#### 1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

#### 4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

#### 5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

#### 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

**This Page Blank (uspto)**

**Page blank (uspto)**

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No  
PCT/FR 99/02023

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08K9/02 C08L21/00 C09C1/36 C01G23/047

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C08L C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 87-281912 XP002099382 & JP 62 197309 A (TOKUYAMA SODA KK), 1 septembre 1987 (1987-09-01) abrégé	13-16, 18,21, 23,24
X	EP 0 649 816 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 avril 1995 (1995-04-26) page 5, ligne 42 - ligne 48 page 7 -page 8; exemple 2 revendications 1-27	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siemens, T

***This Page Blank (uspto)***

## C.(suite), DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 0 748 624 A (OREAL)  18 décembre 1996 (1996-12-18)  page 5, ligne 25 - ligne 35  page 5, ligne 18 - ligne 20  page 2, ligne 3 - ligne 8  -----</p>	1-12

**This Page Blank (uspto)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 62197309 A	01-09-1987	JP 1916998 C	23-03-1995
		JP 6045451 B	15-06-1994
EP 0649816 A	26-04-1995	JP 7138021 A	30-05-1995
		JP 7165423 A	27-06-1995
		AU 675000 B	16-01-1997
		AU 7588194 A	11-05-1995
		CA 2134044 A	23-04-1995
		DE 69411662 D	20-08-1998
		DE 69411662 T	24-12-1995
		US 5536448 A	16-07-1996
EP 0748624 A	18-12-1996	FR 2735363 A	20-12-1996
		AT 164757 T	15-04-1998
		DE 69600220 D	14-05-1998
		DE 69600220 T	23-07-1998
		ES 2117894 T	16-08-1998
		JP 9002929 A	07-01-1997

**This Page Blank (uspto)**



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

17

REC'D 02 JUN 2000



WIPO PCT

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98116	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/02023	Date du dépôt international (jour/mois/année) 20/08/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 20/08/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08K9/02		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
  - I ☒ Base du rapport
  - II ☐ Priorité
  - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
  - IV ☐ Absence d'unité de l'invention
  - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle: citations et explications à l'appui de cette déclaration
  - VI ☐ Certains documents cités
  - VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
  - VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 02/03/2000	Date d'achèvement du présent rapport 30.05.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Sperry. P N° de téléphone +49 89 2399 8298 

**This Page Blank (uspto)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02023

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-15                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-24                      version initiale

**Revendications, pages:**

1-3                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,            feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**This Page Blank (uspto)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02023

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-24
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-24
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-24
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**This Page Blank (uspto)**

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: DATABASE WPI Section Ch, Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 87-281912 XP002099382 & JP 62 197309 A (TOKUYAMA SODA KK), 1 septembre 1987 (1987-09-01)

D2: EP-A-0 649 816 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 avril 1995 (1995-04-26)

D3: EP-A-0 748 624 (OREAL) 18 décembre 1996 (1996-12-18)

1. Document D1 décrit des particules de taille moyenne comprise entre 10 et 100 nm à base de titane et de silice. Une structure où le dioxyde de titane est recouvert d'une couche de silice ne peut pas être déduite de ce document. La protection anti-UV n'est pas mentionnée.
2. D3 décrit des particules de dioxyde de titane qui sont similaires à celles de la demande cependant ces particules sont utilisées comme agent-anti UV dans des compositions cosmétiques. Des compositions de caoutchouc ne sont pas mentionnées par conséquent D3 ne représente pas l'état de la technique.
3. D2 décrit des particules de dioxyde de titane en forme d'étoile, ayant une longueur comprise entre 200 et 500 nm. Ces particules sont par conséquent différentes de celles de la demande. Ces particules peuvent être utilisées comme agent anti-UV dans des compositions cosmétiques (exemple test 1), dans des peintures ou dans des matières plastiques ou comme agent augmentant l'électroconductivité dans des compositions de caoutchouc (p. 6, l. 24-29). Par conséquent la protection anti-UV de compositions de caoutchouc utilisées notamment pour la fabrication de pneus n'est pas mentionnée dans D2. Il en découle que D2 ne représente pas l'état de la technique.

**This Page Blank (uspto)**



4. L'état de la technique le plus proche de la demande est celui cité par la demanderesse concernant les dérivés phénoliques employés dans des compositions de caoutchouc «claires», c'est-à-dire celles ne contenant pas de noir de carbone. A partir de cet état de la technique il n'y a pas d'indication qui mènerait à l'objet de la demande. Par conséquent l'objet des revendications 1 à 24 satisfait aux conditions requises de l'article 33(2)-(4) PCT.

**This Page Blank (uspto)**

09/1768/197  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED  
MAY 30 2001  
TC 1700

Applicant's or agent's file reference R 98116	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/02023	International filing date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)	Priority date (day/month/year) 20 August 1998 (20.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 9/02		
Applicant RHODIA CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 March 2000 (02.03.00)	Date of completion of this report 30 May 2000 (30.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**This Page Blank (uspto)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02023

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-15, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. 1-24, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the drawings, sheets/fig 1-3, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

This Page Blank (uspto)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02023

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

- D1: DATABASE WPI Section Ch, Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 87-281912 XP002099382 & JP-A-62 197 309 (TOKUYAMA SODA KK), 1 September 1987 (1987-09-01),
- D2: EP-A-0 649 816 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 April 1995 (1995-04-26),
- D3: EP-A-0 748 624 (OREAL) 18 December 1996 (1996-12-18).

- Document D1 describes titanium- and silica-based particles with an average size between 10 and 100 nm. A structure wherein the titanium dioxide is coated with a layer of silica cannot be derived from this document. Anti-UV protection is not mentioned.
- D3 describes particles of titanium dioxide similar to those of the application. However, these particles are used as an anti-UV agent in cosmetic compositions. Rubber compositions are not mentioned, and therefore D3 is not part of the prior art.

**This Page Blank (uspto)**



3. D2 describes star-shaped titanium dioxide particles having a length of between 200 and 500 nm. These particles are therefore different from those of the application. Said particles can be used as an anti-UV agent in cosmetic compositions (test Example 1), paints or plastics, or as a conductivity-increasing agent in rubber compositions (page 6, lines 24-29). Therefore, the anti-UV protection of rubber compositions used particularly for manufacturing tires is not mentioned in D2. For this reason, D2 is not part of the prior art.
4. The prior art closest to the application is the document cited by the applicant relating to phenol derivatives used in "clear" rubber compositions, that is those that do not contain carbon black. There are no indications in this prior art that would lead to the subject matter of the application. Therefore, the subject matter of Claims 1 to 24 meets the requirements of PCT Article 33(2)-(4).

**This Page Blank (uspto)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 62197309 A	01-09-1987	JP 1916998 C	23-03-1995
		JP 6045451 B	15-06-1994
EP 0649816 A	26-04-1995	JP 7138021 A	30-05-1995
		JP 7165423 A	27-06-1995
		AU 675000 B	16-01-1997
		AU 7588194 A	11-05-1995
		CA 2134044 A	23-04-1995
		DE 69411662 D	20-08-1998
		DE 69411662 T	24-12-1995
		US 5536448 A	16-07-1996
EP 0748624 A	18-12-1996	FR 2735363 A	20-12-1996
		AT 164757 T	15-04-1998
		DE 69600220 D	14-05-1998
		DE 69600220 T	23-07-1998
		ES 2117894 T	16-08-1998
		JP 9002929 A	07-01-1997

**This Page Blank (uspto)**

7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/FR 99/02023

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 748 624 A (OREAL)  18 December 1996 (1996-12-18)  page 5, line 25 - line 35  page 5, line 18 - line 20  page 2, line 3 - line 8  -----</p>	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02023

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K9/02 C08L21/00 C09C1/36 C01G23/047

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 87-281912 XP002099382 & JP 62 197309 A (TOKUYAMA SODA KK), 1 September 1987 (1987-09-01) abstract	13-16, 18,21, 23,24
X	EP 0 649 816 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 April 1995 (1995-04-26) page 5, line 42 - line 48 page 7 -page 8; example 2 claims 1-27	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1999

Date of mailing of the international search report

24/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

- 20- Composition selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins une charge renforçante et, éventuellement, au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement.
- 5    21- Composition selon l'une des revendications 13 à 20, caractérisée en ce que ladite composition ne contient pas de noir de carbone.
- 22- Composition selon l'une des revendications 13 à 21, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un agent anti-oxydant organique.
- 10    23- Composition selon l'une des revendications 13 à 22, caractérisée en ce que ladite composition présente une teneur pondérale en particules de dioxyde de titane comprise entre 0,5 et 8 %, de préférence entre 1 et 5 %.
- 15    24- Article fini à base d'au moins une composition telle que définie dans l'une des revendications 13 à 23.

- 10- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ladite composition de caoutchouc ne contient pas de noir de carbone.
- 5 11- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ladite composition de caoutchouc comprend au moins un agent anti-oxydant organique.
- 10 12- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la masse de particules de dioxyde de titane mise en œuvre est comprise entre 0,5 et 8 %, de préférence entre 1 et 5 %, de la masse totale de ladite composition de caoutchouc.
- 15 13- Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère, comprenant au moins un agent anti-UV, caractérisée en ce que ledit agent anti-UV consiste en des particules de dioxyde de titane de taille moyenne d'au plus 80 nm, recouvertes au moins partiellement d'une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde métallique.
- 20 14- Composition selon la revendications 13, caractérisée en ce que ladite couche est une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde de silicium et/ou d'aluminium.
- 25 15- Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que ladite couche est formée de silice, de silicoaluminate ou d'alumine.
- 30 16- Composition selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que lesdites particules de dioxyde de titane présentent une taille moyenne comprise entre 20 et 70 nm, en particulier entre 30 et 60 nm.
- 35 17- Composition selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisée en ce que ledioxyde de titane est de structure cristalline majoritairement anatase.
- 18- Composition selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisée en ce que lesdites particules de dioxyde de titane présentent une surface spécifique BET d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g, en particulier d'au moins 70 m<sup>2</sup>/g.
- 19- Composition selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisée en ce que ladite composition est à base d'au moins un élastomère présentant une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +20 °C.



**REVENDEICATIONS**

1- Utilisation comme agent anti-UV, dans une composition de caoutchouc, de particules  
5 de dioxyde de titane de taille moyenne d'au plus 80 nm, recouvertes au moins partiellement d'une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde métallique.

2- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche est une  
10 couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde de silicium et/ou d'aluminium.

3- Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite couche est formée de silice, de silicoaluminate ou d'alumine.

4- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que lesdites  
15 particules de dioxyde de titane présentent une taille moyenne comprise entre 20 et 70 nm, en particulier entre 30 et 60 nm.

5- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledioxyde de  
20 titane est de structure cristalline majoritairement anatase.

6- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que lesdites  
25 particules de dioxyde de titane présentent une surface spécifique BET d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g, en particulier d'au moins 70 m<sup>2</sup>/g.

7- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les dites  
particules sont mises en œuvre sous forme de poudre.

8- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite  
30 composition de caoutchouc est à base d'au moins un élastomère, ledit élastomère présentant de préférence une température de transistion vitreuse comprise entre -150 et +20 °C.

9- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite  
35 composition de caoutchouc comprend en outre au moins une charge renforçante et, éventuellement, au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement.

Les valeurs portant la mention (0) sont celles des formulations non exposées aux UV-A (ou témoins), ces formulations ayant cependant passé aussi 89 heures à 57 °C mais dans l'obscurité.

5

Tableau 4

	$\varepsilon$ rupt. (0)	$\varepsilon$ rupt. (UV)	$\sigma$ rupt. (0)	$\sigma$ rupt. (UV)	$\sigma$ 10% (0)	$\sigma$ 10% (UV)
mélange 1	561	35	1,65	2,14	1,30	2,60
mélange 2	445	331	1,81	2,46	1,27	2,00
mélange 3	520	320	1,83	2,12	1,32	1,83
mélange 4	440	305	1,66	1,89	1,19	1,86
mélange 5	507	306	2,07	2,48	1,35	2,01

$\varepsilon$  rupt. exprimée en %

$\sigma$  rupt et  $\sigma$  10% exprimées en MPa

épaisseur éprouvette (échantillon) = 1,2 mm

10

On constate que les performances obtenues sont assez similaires entre les deux produits de taille moyenne différente et que l'augmentation de concentration n'apporte pas de résultats significativement meilleurs.

15

Cependant, il est à noter que la transparence des formulations contenant le dioxyde de titane ayant une taille moyenne de 45 nm est un peu plus élevée que celle des formulations contenant le dioxyde de titane ayant une taille moyenne de 60 nm.

**EXEMPLE 4**

On prépare les formulations pour caoutchouc industriel suivantes (tableau 3 : compositions en parties, en poids) contenant ou non des particules de dioxyde de titane obtenues dans l'exemple 1 ( $\text{TiO}_2$  (60 nm)) ou dans l'exemple 2 ( $\text{TiO}_2$  (45 nm))

Tableau 3

	mélange 1	mélange 2	mélange 3	mélange 4	mélange 5
SBR <sup>(1)</sup>	100	100	100	100	100
charge $\text{SiO}_2$ <sup>(2)</sup>	50	50	50	50	50
silane Si69 <sup>(3)</sup>	5	5	5	5	5
$\text{TiO}_2$ (60 nm) <sup>(4)</sup>		2	4		
$\text{TiO}_2$ (45 nm) <sup>(5)</sup>				2	4
anti-oxydant <sup>(6)</sup>	2	2	2	2	2

- 10 (1) Copolymère styrène butadiène type Buna VSL 5525-0  
 (2) Charge formée par une silice précipitée de l'exemple 12 de EP-A-0520862  
 (3) Agent de couplage charge/caoutchouc (commercialisé par la société Dégussa)  
 (4) Agent anti-UV obtenu à l'issue de l'exemple 1 précédent  
 (5) Agent anti-UV obtenu à l'issue de l'exemple 2 précédent  
 15 (6) Agent anti-oxydant phénolique non tâchant dénommé Wingstay L

Les mélanges sont effectués en Brabender de laboratoire, puis pressés sous forme de plaque de 2 mm d'épaisseur à 150 °C pendant 50 minutes.

20 Le vieillissement des formulations est mené pendant 89 heures sous UV-A (à l'aide d'un appareil à UV CON ATLAS), une seule face étant exposée. La température dans l'enceinte est de 57 °C.

L'étude du comportement en traction est effectuée à 8 mm/min sur des formulations exposées ou non aux UV-A.

25 Le tableau 4 ci-dessous regroupe les valeurs de contrainte à la rupture ( $\sigma$  rupt.) et de déformation (allongement) à la rupture ( $\epsilon$  rupt.), ainsi que les valeurs de contrainte à 10 % de déformation ( $\sigma$  10%), l'évolution des valeurs de contrainte à 10 % de déformation illustrant le durcissement surfacique du matériau.

Les valeurs portant la mention (UV) sont celles des formulations exposées aux UV-A pendant 89 heures à 57 °C.

- (1) Copolymère styrène butadiène type Buna VSL 5525-0  
 (2) Charge formé par une silice précipitée de l'exemple 12 de EP-A-0520862  
 (3) Agent de couplage charge/caoutchouc (commercialisé par la société Dégussa)  
 (4) Agent anti-UV obtenu à l'issue de l'exemple 1 précédent  
 5 (5) Agent anti-oxydant phénolique non tâchant dénommé Wingstay L

Les mélanges sont effectués en Brabender de laboratoire, puis pressés sous forme de plaque de 2 mm d'épaisseur à 150 °C pendant 50 minutes.

- 10 Le vieillissement des formulations est mené pendant 89 heures sous UV-A (à l'aide d'un appareil à UV CON ATLAS), une seule face étant exposée. La température dans l'enceinte est de 57 °C.

L'étude du comportement en traction est effectuée à 8 mm/min sur des formulations exposées ou non aux UV-A.

- 15 Le tableau 2 ci-dessous regroupe les valeurs de contrainte à la rupture ( $\sigma$  rupt.) et de déformation (allongement) à la rupture ( $\epsilon$  rupt.), ainsi que les valeurs de contrainte à 10 % de déformation ( $\sigma$  10%), l'évolution des valeurs de contrainte à 10 % de déformation illustrant le durcissement surfacique du matériau.

Les valeurs portant la mention (UV) sont celles des formulations exposées aux UV-A pendant 89 heures à 57 °C.

- 20 Les valeurs portant la mention (0) sont celles des formulations non exposées aux UV-A (ou témoins), ces formulations ayant cependant passé aussi 89 heures à 57 °C mais dans l'obscurité.

Tableau 2

	$\epsilon$ rupt. (0)	$\epsilon$ rupt. (UV)	$\sigma$ rupt. (0)	$\sigma$ rupt. (UV)	$\sigma$ 10% (0)	$\sigma$ 10% (UV)
mélange 1	474	30	2,45	1,79	1,22	2,26
mélange 2	421	148	2,25	2,45	1,21	1,91
mélange 3	440	239	2,24	2,34	1,29	1,75
mélange 4	574	42	2,76	1,96	1,47	2,24
mélange 5	447	307	2,03	2,10	1,25	1,78

- 25  $\epsilon$  rupt. exprimée en %  
 $\sigma$  rupt. et  $\sigma$  10% exprimées en MPa  
 épaisseur éprouvette (échantillon) = 1,6 mm

- 30 On constate l'efficacité comme agent anti-UV des particules de dioxyde de titane obtenues dans l'exemple 1.

t une solution d'acide sulfurique à 80 g/l dans une quantité telle que le pH est maintenu à 9. Le débit de la solution de silicate de sodium est fixé à 2 ml/min. On observe ensuite un temps de mûrissement de 1 h à 90 °C.

On introduit ensuite, à pH 9 et à 90 °C, de façon continue, une solution aqueuse d'aluminate de sodium (solution à 240 g/l en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contenant l'équivalent de 7,5 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le débit de la solution d'aluminate est de 2 ml/min, le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 6N.

Lorsque les réactifs ont été introduits, on effectue un mûrissement de 2 h à 90 °C, puis la dispersion est refroidie.

La dispersion ainsi préparée est centrifugée. Le gâteau alors obtenu est lavé trois fois avec de l'eau puis est redispersé dans de l'eau. Le pH de la dispersion obtenue est d'environ 7,7 et elle présente un extrait sec de 10 % en poids. Puis la dispersion est séchée au moyen d'un atomiseur de type APV, en configuration turbine, la température d'entrée étant de 250 °C, la température de sortie de 90 °C et le débit d'alimentation d'environ 20 kg/h.

#### 4- Caractéristiques des particules obtenues

La taille moyenne des particules mesurée par MET est de 45 nm.

Leur surface spécifique BET est de 150 m<sup>2</sup>/g.

Le taux pondéral de  $\text{SiO}_2$ , mesuré par fluorescence X, est de 14,9 %, celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 % par rapport au dioxyde de titane.

La densité des particules préparées est de 2,15.

#### EXEMPLE 3

On prépare les formulations pour caoutchouc industriel suivantes (tableau 1 : compositions en parties, en poids) contenant ou non des particules de dioxyde de titane obtenues dans l'exemple 1.

Tableau 1

	mélange 1	mélange 2	mélange 3	mélange 4	mélange 5
SBR <sup>(1)</sup>	100	100	100	100	100
charge $\text{SiO}_2$ <sup>(2)</sup>	50	50	50	50	50
silane Si69 <sup>(3)</sup>	5	5	5	5	5
$\text{TiO}_2$ (60 nm) <sup>(4)</sup>		1	2		2
anti-oxydant <sup>(5)</sup>				2	2

#### 4- Caractéristiques des particules obtenues

La taille moyenne des particules mesurée par MET est de 60 nm.

Leur surface spécifique BET est de 135 m<sup>2</sup>/g.

- 5 Le taux pondéral de SiO<sub>2</sub>, mesuré par fluorescence X, est de 14,9 %, celui de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5 % par rapport au dioxyde de titane.

La densité des particules préparées est de 2,15.

#### EXEMPLE 2

- 10 Préparation de particules de dioxyde de titane de taille moyenne égale à 45 nm, avec traitement de surface

##### 1- Hydrolyse

- 15 On ajoute successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mol/kg :

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 4,73 g d'acide citrique,
- 574,1 g d'eau épurée,
- 11,36 g (0,2 % / TiO<sub>2</sub>) d'une suspension contenant 1,06 % en poids de germes

- 20 d'anatase ayant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

##### 2- Récupération des particules et remise en dispersion

- 25 La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9 (contrôlé par l'ajout de soude), la dispersion obtenue ayant un extrait sec de 20 % en poids.

Cette dispersion est stable. La taille moyenne des particules mesurée par MET est de 60 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase.

- 30 Leur surface spécifique BET est de 300 m<sup>2</sup>/g.

Leur densité est de 2,52 (V<sub>i</sub> = 0,14 cm<sup>3</sup>/g).

##### 3- Traitement de surface des particules

- 35 On introduit 750 g de la dispersion de départ dans un réacteur muni d'une agitation. Puis, on ajoute 750 g d'eau épurée et on élève la température jusqu'à 90 °C. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude.

On introduit tout d'abord de façon continue et simultanément une solution de silicate de sodium (solution à 335 g/l de SiO<sub>2</sub>) contenant l'équivalent de 22,5 g de SiO<sub>2</sub>

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 4,73 g d'acide citrique,
- 574,1 g d'eau épurée,
- 5,68 g (0,1 % /  $\text{TiO}_2$ ) d'une suspension contenant 1,06 % en poids de germes d'anatase ayant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

## 2- Récupération des particules et remise en dispersion

La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9 (contrôlé par l'ajout de soude), la dispersion obtenue ayant un extrait sec de 20 % en poids.

Cette dispersion est stable. La taille moyenne des particules mesurée par MET est de 60 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase.

Leur surface spécifique BET est de 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Leur densité est de 2,52 ( $V_i = 0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

## 3- Traitement de surface des particules

On introduit 750 g de la dispersion de départ dans un réacteur muni d'une agitation. Puis, on ajoute 750 g d'eau épurée et on élève la température jusqu'à 90 °C. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude.

On introduit tout d'abord de façon continue et simultanément une solution de silicate de sodium (solution à 335 g/l de  $\text{SiO}_2$ ) contenant l'équivalent de 22,5 g de  $\text{SiO}_2$  et une solution d'acide sulfurique à 80 g/l dans une quantité telle que le pH est maintenu à 9. Le débit de la solution de silicate de sodium est fixé à 2 ml/min. On observe ensuite un temps de mûrissement de 1 h à 90 °C.

On introduit ensuite, à pH 9 et à 90 °C, de façon continue, une solution aqueuse d'aluminate de sodium (solution à 240 g/l en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contenant l'équivalent de 7,5 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le débit de la solution d'aluminate est de 2 ml/min, le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 6N.

Lorsque les réactifs ont été introduits, on effectue un mûrissement de 2 h à 90 °C, puis la dispersion est refroidie.

La dispersion ainsi préparée est centrifugée. Le gâteau alors obtenu est lavé trois fois avec de l'eau puis est redispersé dans de l'eau. Le pH de la dispersion obtenue est d'environ 7,7 et elle présente un extrait sec de 10 % en poids. Puis la dispersion est séchée au moyen d'un atomiseur de type APV, en configuration turbine, la température d'entrée étant de 250 °C, la température de sortie de 90 °C et le débit d'alimentation d'environ 20 kg/h.

Plus particulièrement, parmi les élastomères convenables, on peut citer les élastomères présentant une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +20 °C.

5 A titre d'élastomères possibles, on peut citer, notamment, les élastomères diéniques.

Par exemple, on peut citer le caoutchouc naturel, les polymères ou copolymères dérivant de monomères aliphatiques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation (tels que, notamment, l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, le styrène), le polyacrylate de butyle, ou leurs associations ; on peut également citer les  
10 élastomères silicones et les élastomères halogénés.

Les compositions de caoutchouc sont vulcanisables au soufre.

L'invention vise également les compositions de caoutchouc comprenant en outre au moins une charge renforçante (par exemple de la silice précipitée, de l'alumine et/ou du noir de carbone) et, éventuellement, au moins un agent de couplage et/ou au moins  
15 un agent de recouvrement.

De préférence, la composition de caoutchouc comprend de la silice précipitée, avantageusement très dispersible, à titre de charge renforçante.

Cette charge renforçante est, en général, formée au moins majoritairement en poids par de la silice précipitée, de préférence de la silice précipitée très dispersible, par  
20 exemple telle que décrite dans les demandes EP 0520862, WO 95/09127, WO 95/09128.

L'invention est d'autant plus avantageuse que la composition de caoutchouc est une composition «claire», c'est-à-dire qu'elle ne contient pas de noir de carbone.

La composition de caoutchouc peut également comprendre, entre autres, un  
25 agent anti-oxydant organique.

L'invention est également relative aux articles finis à base des compositions de caoutchouc décrites précédemment. On peut citer, à titre d'articles finis, les enveloppes de pneumatique, en particulier les flancs et la bande de roulement de pneumatique, les semelles de chaussure ...

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

#### EXEMPLE 1

Préparation de particules de dioxyde de titane de taille moyenne égale à 60 nm, avec traitement de surface

35

##### 1- Hydrolyse

On ajoute successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mol/kg :



décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de dioxyde de titane en associant à un taux de g rmes une taille de particule.

On utilise généralement des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase.  
5 Habituellement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être généralement obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

10 L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse de cette solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70 °C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu, puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la  
15 température d'ébullition.

Une fois l'hydrolyse réalisée, les particules de dioxyde de titane obtenues sont récupérées par séparation du solide précipité des eaux mères avant d'être redispersées dans un milieu liquide de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique ; il s'agit de préférence d'une solution basique,  
20 par exemple d'une solution aqueuse de soude. C'est à partir de cette dispersion que l'étape de précipitation des oxydes, hydroxydes ou oxohydroxydes métalliques, telle qu'indiquée plus haut, sera réalisée.

Selon une variante particulière, après la récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et avant leur remise en dispersion, on neutralise les particules et on  
25 leur fait subir au moins un lavage. Les particules peuvent être récupérées par exemple par centrifugation de la solution issue de l'hydrolyse ; elles sont ensuite neutralisées par une base, par exemple une solution d'ammoniaque ou de soude, puis lavées en les redispersant dans une solution aqueuse ; enfin les particules sont séparées de la phase aqueuse de lavage. Après éventuellement un ou plusieurs autres lavages du même  
30 type, les particules sont remises en dispersion dans une solution liquide ou basique, avant l'étape de précipitation des oxydes, hydroxydes ou oxohydroxydes métalliques.

La masse de particules de dioxyde de titane mise en œuvre dans l'invention est habituellement comprise entre 0,5 et 8 %, de préférence entre 1 et 5 %, de la masse totale de la composition de caoutchouc.

35 Les compositions de caoutchouc dans lesquelles sont utilisées, à titre d'agent anti-UV, lesdites particules de dioxyde de titane sont en général à base d'un ou plusieurs élastomères.

- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
- les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,
- les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,
- l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, le triéthylènetétraaminohexaphosphonate de méthylène, le tétraéthylène-pentaaminoheptaphosphonate de méthylène, le pentaéthylènehexaaminooctaphosphonate de méthylène,
- le diphosphonate de méthylène ; de 1,1' éthylène ; de 1,2 éthylène ; de 1,1' propylène ; de 1,3 propylène ; de 1,6 hexaméthylène ; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diphosphonate ; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 diphosphonate ; le 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diphosphonate ; le 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

- Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acide sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium,...

Les composés B tels que définis ci-dessus sont généralement des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas de préférence 15 atomes de carbone, par exemple 10 atomes de carbone. Le composé B préféré est l'acide citrique.

La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et, de préférence, entre 1 et 5 %.

Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane utilisés d'une manière spécifique.

Ainsi, les germes de dioxyde de titane utilisés présentent avantageusement une taille inférieure à 8 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise entre 3 et 5 nm.

Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes - c'est-à-dire apporté par le composé du titane A - et exprimé en  $\text{TiO}_2$  est de préférence compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que

(ii) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

5       - soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

10       et en présence de germes de dioxyde de titane, habituellement anatase, présentant avantageusement une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport pondéral ( $\text{TiO}_2$  présent dans les germes) / (titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en  $\text{TiO}_2$ ) compris de préférence entre 0,01 et 3 %.

15       La solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

A titre de composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates, plus particulièrement les sulfates synthétiques.

20       On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

25       On opère de préférence avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane  $\text{TiOCl}_2$ .

30       La quantité de composé du titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B, on peut citer notamment :

35       - les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique,

- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,

Cette densité est notamment donnée par la formule suivante :

$$\text{densité} = \frac{1}{(1/\rho) + V_i}$$

dans laquelle :

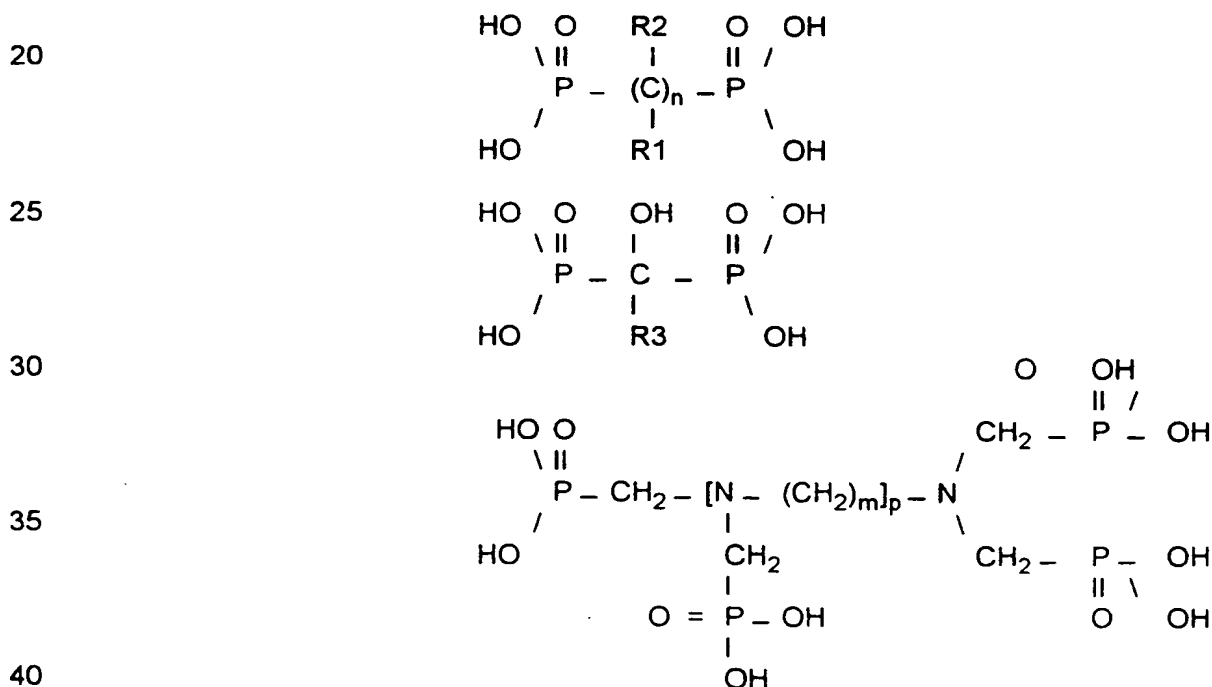
-  $\rho$  est la densité de l'anatase, soit 3,8,

5 -  $V_i$  est le volume apporté par les pores intra particules, il est mesuré par la méthode BJH. On entend par volume mesuré par la méthode BJH, la volume mesuré à partir de la méthode BARRETT-JOYNER-HELENDÁ décrite dans l'article de l'ouvrage Techniques de l'Ingénieur, et intitulé "Texture des solides poreux ou divisés", p.3645-1 à 3645-13.

10 Pour mesurer le volume apporté par les pores intra particules des particules selon l'invention, lorsqu'elles se présentent sous forme de dispersion, il est essentiel de suivre le protocole de mesure qui consiste à éliminer la phase liquide de la dispersion puis à sécher les particules sous vide à une température de 150 °C pendant au moins 4 heures.

15 De telles particules de départ peuvent être obtenues par hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

(i) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

De même, pour le dépôt du fer, il peut s'agir d'un chlorure, d'un sulfate ou d'un acétate de fer.

On emploie le plus souvent de l'acétate de cérium et/ou du chlorure de fer.

En général, la précipitation des composés du cérium et/ou du fer est obtenue pour  
5 un pH compris entre 4 et 10.

Il est possible de chauffer la dispersion de particules au cours de cette étape.

Dans le cas de la précipitation de silice et d'un hydroxyde ou oxohydroxyde d'aluminium, la précipitation peut être réalisée à pH acide ou basique. Le pH peut être  
10 contrôler par l'ajout d'un acide tel que l'acide sulfurique ou par l'introduction simultanée et/ou alternative d'un composé alcalin du silicium et d'un composé acide de l'aluminium. De préférence, dans ce cas, le pH est compris entre 8 et 10.

On peut précipiter la silice à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.

L'hydroxyde ou oxohydroxyde d'aluminium peut être précipité à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminate de soude, le chlorure basique  
15 d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.

On peut, après la précipitation, récupérer et laver, une ou plusieurs fois, les particules obtenues à la suite du traitement avant de les sécher ou, de préférence, de les remettre en dispersion. Cette étape peut être réalisée par centrifugation et lavage ou par lavage par ultrafiltration. Le pH de l'eau de lavage est avantageusement de l'ordre  
20 de 5,5. Puis, éventuellement après un ou plusieurs autres lavages du même type, les particules sont de préférence remises en dispersion, en général dans de l'eau, puis séchées, habituellement à une température inférieure à 110 °C ; de manière avantageuse, cette étape de séchage consiste en un séchage d'une suspension contenant de préférence 8 à 30 % en poids desdites particules à l'aide d'un atomiseur,  
25 par exemple un atomiseur de type APV, avec une température de sortie généralement inférieure à 110 °C.

Les particules de dioxyde de titane de départ présentent une taille moyenne en nombre d'au plus 80 nm, de préférence comprise entre 20 et 70 nm (mesurée par microscopie électronique par transmission (MET)). Cette taille moyenne est plus  
30 particulièrement comprise entre 30 et 60 nm, notamment entre 40 et 50 nm.

Même si le dioxyde de titane constituant lesdites particules de départ peut être de structure cristalline majoritairement rutile, il est, de manière avantageuse, de structure cristalline majoritairement anatase, c'est-à-dire que 50 % en poids dudit dioxyde de titane sont de structure anatase. De préférence, 80 %, voire sensiblement 100 %, en  
35 poids dudit dioxyde de titane sont de structure anatase.

Les particules de départ possèdent habituellement une surface spécifique BET d'au moins 200 m<sup>2</sup>/g, par exemple d'au moins 250 m<sup>2</sup>/g.

Leur densité est en général comprise entre 2,3 et 2,7.

structure anatase. De préférence, 80 %, voire sensiblement 100 %, en poids dudit dioxyde de titane sont de structure anatase.

Lesdites particules de dioxyde de titane possèdent, en général, une surface spécifique BET d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g, en particulier d'au moins 70 m<sup>2</sup>/g, par exemple d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g ; elle peut être d'au plus 250 m<sup>2</sup>/g, notamment d'au plus 200 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique BET est déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938.

Les particules de dioxyde de titane utilisées dans la présente invention présentent habituellement une densité comprise entre 2,0 et 2,7.

De préférence, cette densité est comprise entre 2,3 et 2,7 lorsqu'une couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer est présente, et est comprise entre 2,0 et 2,4 lorsqu'une telle couche n'est pas présente.

Enfin, elles sont mises en œuvre préférentiellement sous forme de poudre.

Les particules de dioxyde de titane utilisées dans la présente invention sont de préférence préparées par précipitation d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde métallique à la surface de particules de dioxyde de titane de taille moyenne d'au plus 80 nm, en général de structure cristalline majoritairement anatase et présentant habituellement une surface spécifique BET d'au moins 200 m<sup>2</sup>/g et une densité comprise entre 2,3 et 2,7.

Eventuellement, on précipite préalablement à la surface de ces particules de dioxyde de titane de départ au moins un composé du cérium et/ou du fer.

Ces précipitations peuvent être réalisées par :

- introduction, dans une dispersion de particules de dioxyde de titane présentant les caractéristiques ci-dessus définies, de précurseurs des composés du cérium et/ou du fer, oxydes, hydroxydes ou oxohydroxydes métalliques en général sous forme de solutions aqueuses de sels, puis,

- modification du pH pour obtenir la précipitation de ces composés, oxydes, hydroxydes ou oxohydroxydes sur les particules de dioxyde de titane.

En général, on effectue cette précipitation à une température d'au moins 50 °C.

Les particules de dioxyde de titane utilisées selon l'invention ne sont habituellement pas calcinées, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas habituellement recouvertes d'oxydes de cérium et/ou de fer.

Les composés du cérium et/ou du fer sont en général des sels ou hydroxydes de cérium ou de fer. Pour le cérium, il peut s'agir d'un sel de cérium choisi parmi l'acétate de cérium, le sulfate de cérium ou le chlorure de cérium.

Enfin, un autre objet de l'invention consiste dans les articles finis à base de ces compositions de caoutchouc, notamment les enveloppes de pneumatique.

L'invention concerne d'abord l'utilisation comme agent anti-UV, dans une composition de caoutchouc, de particules de dioxyde de titane de taille moyenne d'au plus 80 nm, recouvertes au moins partiellement, de préférence totalement, d'au moins une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde métallique.

En général, la composition de cette couche est choisie de telle manière qu'elle soit inerte chimiquement vis-à-vis des élastomères compris dans la composition de caoutchouc à protéger et qu'elle puisse réagir avec l'agent de couplage habituellement compris dans cette composition.

Cette couche peut ainsi être une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde de silicium et/ou d'aluminium.

Elle peut ainsi être formée d'alumine.

Selon une variante préférée, elle est formée de silice ou de silicoaluminate.

Selon une autre variante préférée, elle est formée d'une couche de silice et d'hydroxyde ou oxohydroxyde d'aluminium, notamment dans des teneurs en poids de 15 % environ en  $\text{SiO}_2$  et 5 % environ d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En général, le rapport en poids couche / dioxyde de titane est compris entre 5 et 100 % ; il est le plus souvent d'au plus 60 % ; la masse de couche est mesurée sur les particules, mises en suspension, par fluorescence X.

Cette couche est plutôt très mince ; elle présente habituellement une épaisseur comprise entre 0,5 et 5 nm, en particulier entre 1 et 3 nm (mesurée par microscopie électronique par transmission (MET)). De plus, elle est généralement dense.

Il est à noter que lesdites particules de dioxyde de titane peuvent être recouvertes au moins partiellement :

- d'une première couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer, et
- d'une deuxième couche telle que décrite ci-dessus.

Ces composés du cérium et/ou du fer sont des précurseurs de l'oxyde de cérium ou de fer, c'est-à-dire qu'ils sont thermiquement décomposables en oxyde de cérium ou de fer. Il peut s'agir de sels de cérium ou de fer. Les composés du cérium sont préférés.

Les particules de dioxyde de titane employées dans la présente invention présentent une taille moyenne en nombre d'au plus 80 nm, de préférence comprise entre 20 et 70 nm (mesurée par microscopie électronique par transmission (MET)). Cette taille moyenne est plus particulièrement comprise entre 30 et 60 nm, notamment entre 40 et 50 nm.

Même si le dioxyde de titane constituant lesdites particules peut être de structure cristalline majoritairement rutile, il est, de manière avantageuse, de structure cristalline majoritairement anatase, c'est-à-dire que 50 % en poids dudit dioxyde de titane sont de

**UTILISATION DE DIOXYDE DE TITANE COMME AGENT ANTI-UV**  
**DANS UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC**

5           La présente invention est relative à l'utilisation comme agent anti-UV, dans des compositions de caoutchouc, de particules de dioxyde de titane particulières.

Elle est également relative aux compositions de caoutchouc ainsi obtenues.

Enfin, elle concerne également les articles finis à base de ces compositions, et notamment les enveloppes de pneumatique.

10           Les compositions de caoutchouc, utilisables pour la fabrication d'articles finis, comprennent généralement, entre autres, un ou plusieurs élastomères, une charge renforçante et un agent de couplage (permettant le couplage entre les élastomères et la surface de la charge renforçante).

15           Il est connu d'utiliser des systèmes de protection contre les UV (rayonnements ultraviolets) dans les compositions de caoutchouc, dans le but de limiter le vieillissement de ces dernières à la lumière et donc d'éviter la dégradation de leurs caractéristiques mécaniques.

20           Cependant, les absorbeurs UV connus ne présentent pas toujours de bonnes performances, en particulier ceux, comme les dérivés phénoliques, employés dans les compositions de caoutchouc «claires», c'est-à-dire celles ne contenant pas de noir de carbone.

25           L'un des buts de l'invention est donc de proposer un agent anti-UV pour les compositions de caoutchouc, efficace, ne migrant pas en surface, contrairement aux absorbeurs UV organiques, et pouvant ainsi de préférence conserver son activité protectrice dans le temps.

30           Un autre but de l'invention est également de pouvoir disposer d'un agent anti-UV utilisable dans les compositions de caoutchouc contenant une charge renforçante qui ne soit pas majoritairement du noir de carbone, et en particulier dans les compositions de caoutchouc «claires», c'est-à-dire celles ne contenant pas de noir de carbone : ainsi l'un des objectifs de l'invention est donc de proposer un agent anti-UV incolore, transparent, et donc qui ne tâche pas les compositions de caoutchouc «claires» dans lesquelles il serait incorporé.

35           Dans ces buts, la présente invention a pour objet l'utilisation comme agent anti-UV, dans une composition de caoutchouc, de particules de dioxyde de titane de taille moyenne d'au plus 80 nm, recouvertes au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxohydroxyde métallique.

Elle a également pour objet les compositions de caoutchouc comprenant au moins un élastomère et au moins un tel agent anti-UV (ou absorbeur UV).



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C08K 9/02, C08L 21/00, C09C 1/36, C01G 23/047</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/11070</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 2 mars 2000 (02.03.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02023 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 20 août 1999 (20.08.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/10586 20 août 1998 (20.08.98) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> ENJALBERT, Catherine [FR/FR]; 30, rue Laurence, F-95320 Saint Leu la Forêt (FR). LABARRE, Dominique [FR/FR]; 18 bis, rue de Chartres, F-92200 Neuilly sur Seine (FR). <b>(74) Mandataire:</b> DELENNE, Marc; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF TITANIUM DIOXIDE AS ANTI-UV AGENT IN A RUBBER COMPOSITION <b>(54) Titre:</b> UTILISATION DE DIOXYDE DE TITANE COMME AGENT ANTI-UV DANS UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns the use as anti-UV agent, in an elastomer rubber composition, titanium dioxide particles of not more than 20 nm in size, said particles being coated with a silica, silico-aluminate or alumina layer. The invention also concerns rubber compositions comprising such an anti-UV agent and finished products based on said composition.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne l'utilisation comme agent anti-UV, dans une composition de caoutchouc à base d'un élastomère, de particules de dioxyde de titane de taille moyenne d'au plus 80 nm, lesdites particules étant recouvertes d'une couche de silice, de silicoaluminate ou d'alumine. Elle est également relative aux compositions de caoutchouc comprenant un tel agent anti-UV et aux articles finis à base d'une telle composition.</p>		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

1. J/FR 99/02023

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08K9/02 C08L21/00 C09C1/36 C01G23/047

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C08L C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 87-281912 XP002099382 & JP 62 197309 A (TOKUYAMA SODA KK), 1 septembre 1987 (1987-09-01) abrégé	13-16, 18, 21, 23, 24
X	EP 0 649 816 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 avril 1995 (1995-04-26) page 5, ligne 42 - ligne 48 page 7 - page 8; exemple 2 revendications 1-27	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"C" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siemens, T

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/02023

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 0 748 624 A (OREAL)  18 décembre 1996 (1996-12-18)  page 5, ligne 25 - ligne 35  page 5, ligne 18 - ligne 20  page 2, ligne 3 - ligne 8  -----</p>	1-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/02023

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 62197309 A	01-09-1987	JP 1916998 C	23-03-1995
		JP 6045451 B	15-06-1994
EP 0649816 A	26-04-1995	JP 7138021 A	30-05-1995
		JP 7165423 A	27-06-1995
		AU 675000 B	16-01-1997
		AU 7588194 A	11-05-1995
		CA 2134044 A	23-04-1995
		DE 69411662 D	20-08-1998
		DE 69411662 T	24-12-1995
		US 5536448 A	16-07-1996
EP 0748624 A	18-12-1996	FR 2735363 A	20-12-1996
		AT 164757 T	15-04-1998
		DE 69600220 D	14-05-1998
		DE 69600220 T	23-07-1998
		ES 2117894 T	16-08-1998
		JP 9002929 A	07-01-1997

***This Page Blank (uspto)***